Zur Chemie der Zinkkorrosion in Natriumchlorid-Lösungen

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

WALTER HUGI

von Köniz

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 10. November 1955. Der Dekan: sig. Prof. Dr. W. Feitknecht

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

Offset-Druck Kuhn Neuhausen 1956

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547620_0119

INHALTSVERZEICHNIS

1 . EINLEITUNG 3

2 . VERSUCHSMETHODIK 7

2 1 . Versuchsmaterial 7

2 2 . Vorbehandlung der Metallproben 8

2 3 . Versuchsanordnung 11

2 4 . Auswertung der Versuche 11

3 . DIE KORROSION VON ZINK IN o,5 n NATRIUM-CHLORID - LOESUNGEN 17

3 1 . Untersuchung der Oberfläche vor dem Korrosionsversuch . . 17

3 2 . Korrosion von Zink mit Luftoxydschicht 24

3 3 . Korrosion von Zink mit nackter Oberfläche 44

3 4 . Korrosion von Zink mit Chromatschicht 52

3 5 . Korrosion unter dem Einfluss von CO_2 58

4 . DIE KORROSION VON ZINK IN o,o1 n NATRIUM-CHLORID - LOESUNG 62

4 1 . Korrosion von Zink mit Luftoxydschicht 63

4 2 . Korrosion von nackten Zinkblechen 7o

5 . DER MECHANISMUS DER ZINKKORROSION IN NATRIUMCHLORID - LOESUNGEN 75

5 1 . Zur Chemie der Korrosionsprodukte 75

5 2 . Das β_1 - Zinkhydroxyd 78

5 3 . Das Angriffsschema 83

LITERATURVERZEICHNIS 9o

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

ZUSAMMENFASSUNG

1 . Einleitung .

Durch die Untersuchungen über die Zinkkorrosion in Natriumchlorid-Lösungen sollte gezeigt werden, wie sich die topochemische Analyse von Korrosionsvorgängen unter Beiziehung von Elektronenmikroskop und Elektronendiffraktograph durchführen lässt. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Bedeutung der festen Korrosionsprodukte als korrosionslenkenden Faktoren geschenkt. Ferner ist der Einfluss von an der Luft gebildeten Oxydschichten auf den Ablauf der Korrosionsvorgänge näher untersucht worden.

2 . Methodik .

Um eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche zu erreichen und damit die erhaltenen Resultate mit den früher erzielten verglichen werden konnten, wurde dieselbe Apparatur verwendet, wie sie schon bei den Korrosionsversuchen von F . Aebi , E . Wyler und E . Schütz zur Anwendung gelangte. Für die Versuche wurde Zinkblech von unterschiedlichem Reinheitsgrad verwendet, um den Einfluss von Fremdmetallen auf den Korrosionsverlauf kennen zu lernen. Es kamen folgende Blechsorten zur Anwendung :

a) Handelszink mit 98,7 % Zink (1,1 % Pb)
b) " " 99,5 % " (o,4 % Pb)
c) Zinkblech "Selve"mit 99,99 % Zinkgehalt.

Die Zinkbleche wurden teils in gewalztem Zustand, teils nach Rekristallisation unter Stickstoffatmosphäre bei 360°C für die Versuche verwendet. Alle Proben sind anschliessend zuerst mechanisch vorpoliert und dann in einer Mischung von Phosphorsäure in Alkohol anodisch geglänzt worden.

Die Auswertung der Versuche gliederte sich in die qualitative Untersuchung der Korrosionsprodukte, die Feststellung ihrer Verteilung auf der Probe und wenn möglich eine quantitative Messung der Angriffsgeschwindigkeit. Die Identifizierung erfolgte beim Vorliegen grösserer Mengen röntgenographisch. Meist war jedoch für diese Methode nicht genügend einheitliches Material vorhanden, sodass die Identifikation mit Hilfe des Elektronendiffraktographen erfolgte. Dies gilt insbesondere für die Ermittlung der Natur dünner Deckschichten, welche entweder bei streifendem oder durchfallendem Elektronenstrahl erkannt werden konnten. Im letzteren Fall war vorgängig die Schicht durch Amalgamieren des Zinkbleches abzulösen.

Die Untersuchung der Oberfläche von Deckschichten wurde mit dem Elektronenmikroskop nach dem Polystyrol - Quarz Abdruckverfahren vorgenommen. Zur Erhöhung der Kontrastwirkung waren alle Abdruckpräparate nach dem Ablösen des Polystyrols mit einer Legierung von Gold - Manganin schräg bedampft worden.

3 . Die Korrosionsversuche in o,5n NaCl-Lösungen .

31 . Die Metalloberfläche vor dem Versuch.

Da Form und Stärke des Angriffs stark vom Ausgangszustand der Blechoberfläche abhängig sind, wurde zuerst die Beschaffenheit der Metalloberfläche mit Hilfe der Elektronenbeugung und des Elektronenmikroskopes untersucht. Dabei konnten folgende Feststellungen gemacht werden :

a) Die Zinkproben, die nach dem Polieren kurz mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespritzt und dann sofort in den Elektronendiffraktograph gebracht wurden, ergaben bei streifender Beugung nur die Punktreflexe von Zink. Die auf diese Weise vorbehandelten Proben wurden also mit sog. "nackten" Oberflächen in die Korrosionslösung getaucht, d.h. die Metalloberfläche war höchstens mit einer dünnen Schicht von amorphem Hydroxyd oder Oxyd bedeckt.

b) Werden die Zinkbleche nach dem Polieren und Waschen noch einige Zeit an der Luft aufbewahrt, so überziehen sie sich mit einer Schicht von Zinkoxyd. Die äusserste Schicht besteht aus amorphem Material, während weiter innen orientiert aufgewachsenes Zinkoxyd nachgewiesen werden konnte.

c) Bei den nach dem Poliervorgang mit Chromsäure geätzten Proben konnte, sofern sie nicht genügend stark abgespült worden waren, eine Schicht isoliert werden, welche bei durchfallendem Strahl das Beugungsdiagramm von basischem Zinkchromat IIβ ergab.

3 2 . Korrosion von Zink mit Luftoxydschicht .

Das allgemeine Angriffsbild kann durch den Begriff "Punktkorrosion" oder "lokalisierte Korrosion" zutreffend charakterisiert werden. Es entstehen Angriffszentren, die sich rasch ausbreiten und zu ausgedehnten Zonen zusammenwachsen. Grössere Teile der Proben, hauptsächlich die oberen, erscheinen aber noch blank und unangegriffen. In den nicht angegriffenen Bezirken nimmt die Dicke der Luftoxydschicht so rasch zu, dass nach 1 Tag die abgelöste Schicht für den Elektronenstrahl gerade noch durchdringbar ist (Dicke 500 Å), aber schon nicht mehr nach 2 Tagen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oxydoberfläche zeigen die Beeinflussung des Wachstums der Oxydschicht durch die Orientierung der darunterliegenden Metallkristallite. Die lockeren, leicht abfallenden Korrosionsprodukte über den Angriffszentren bestehen zur Hauptsache aus einem Gemisch von feinkristallinem Zinkoxyd und sechseckigen, rhombischen Plättchen von β_1 - Hydroxyd. Die fester haftenden Korrosionsprodukte bestehen aus folgenden Verbindungen : Hydroxychlorid II im Krater und Kraterwall, Hydroxychlorid III auf der Aussenseite des Kraterwalles, β_1 - Hydroxyd als Deckschicht im Korrosionszentrum, und in den weiter aussen gelegenen Abscheidungen auch noch Zinkoxyd und vereinzelt β_2 - Hydroxyd.

Die Versuche mit den 3 verschiedenen Blechsorten haben ergeben, dass die Gewichtsabnahme in allen Fällen ungefähr gleich blieb, woraus geschlossen werden kann, dass die Beimengungen edlerer Fremdmetalle

für die Ausbildung von Lokalelementen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Nach dem Ablösen der Korrosionsprodukte konnte festgestellt werden, dass innerhalb der angegriffenen Bezirke die Hauptangriffszentren in rhythmischer Folge von angegriffenen und unangegriffenen Zonen umgeben sind. Diese Zonen wirken als Lokalanoden bzw. Lokalkathoden innerhalb der grossen Angriffsgebiete, welche ihrerseits in Lokalelementwirkung stehen mit den unangegriffenen Bezirken der Oxydschicht.

3 3 . Korrosion von Zink mit nackter Oberfläche .

Das allgemeine Angriffsbild wird in diesem Fall durch den Ausdruck "Flächenkorrosion" gekennzeichnet. Die Menge des zerstörten Zinks konnte nicht festgestellt werden, sie ist aber sehr klein. Die Proben blieben fast vollkommen blank, und nur an vereinzelten Stellen der Blechoberfläche und am Rand entwickelte sich ein schwacher Angriff.

Bei der Untersuchung der unangegriffenen Oberfläche wurde erstmals nach 3 Stunden eine neu entstandene Schicht festgestellt, die hauptsächlich aus amorphem Material bestand. Nach einem Tag konnte eine dünne Schicht von feinteiligem , weitgehend ausgerichtetem Zinkoxyd abgelöst und identifiziert werden. Die Schichtdicke nimmt auch bei längerer Korrosionsdauer nur langsam zu, noch nach 8 Tagen war Durchstrahlung der Schicht möglich (ca. 5oo Å). Die elektronenmikroskopischen Bilder von der Oberfläche der Oxydschicht zeigten eine im grossen und ganzen glatte Oberfläche, die mit kugeligen Teilchen verschiedener Grösse bedeckt war.

In den wenigen flachen Angriffszentren findet sich an Stelle des verschwundenen Metalls Hydroxychlorid II. Sie sind umgeben von weissen Zonen, die als dichte Schicht an der Oberfläche haften und aus Zinkoxyd bestehen. Bei diesen wenig angegriffenen Proben mit ursprünglich nackter Oberfläche konnten demnach nur Zinkoxyd und Hydroxychlorid II nachgewiesen werden.

Das unreine Handelszinkblech (98,7 %) verhielt sich beim Korrosionsversuch mit nackter Oberfläche ganz analog wie das Reinstzinkblech.

Damit ist ganz eindeutig gezeigt worden, dass im Falle des Zinks nicht die Verunreinigungen für die Ausbildung von Lokalelementen verantwortlich sind, sondern die Beschaffenheit der Metalloberfläche bei Versuchsbeginn.

3 4 . Korrosion von Zink mit Chromatschicht .

Das allgemeine Angriffsbild zeigt vereinzelte, unregelmässig verteilte schwache Angriffszentren von geringer Ausdehnung. Um die Zentren bildet sich ein weisser Hof von Zinkoxyd, der beim weiteren Korrosionsverlauf von der Strömung schräg nach unten verschleppt wird. Im gesamten betrachtet erleiden die mit Chromsäure geätzten Bleche, ähnlich wie die mit nackter Oberfläche, nur einen schwachen Angriff, der dem Betrage nach rund 2o mal kleiner ist als der bei den mit einer Luftoxydschicht bedeckten Proben. Die nach dem Aetzvorgang haften gebliebene dünne Schicht von basischem Zinkchromat vermag offenbar das Metall längere Zeit gegen Korrosionseinflüsse zu schützen. Die Verteilung der Korrosionsprodukte auf der Probe ist dieselbe wie bei den nackt korrodierten Zinkblechen.

3 5 . Korrosion unter dem Einfluss von CO_2 .

Unter der Einwirkung von CO_2 bildet sich bei der Korrosion von ursprünglich nackten Zinkblechen auf deren Oberfläche sehr rasch eine Schicht von stark fehlgeordnetem, hochbasischem Zinkcarbonat. Diese Schicht konnte schon nach 2o Minuten Versuchsdauer abgelöst werden, und auch nach lo Tagen war die Schicht noch gut durchstrahlbar. Aus den elektronenoptischen Bildern ist ersichtlich, wie die gleichmässig gewellte Oberfläche faserartig ausgebildet ist. Durch ihre fast lückenlose Ausbreitung über die gesamte Blechoberfläche ist sie in der Lage, weitere Korrosionseinflüsse zu unterdrücken und während längerer Zeit eine gewisse Schutzwirkung für das darunterliegende Metall auszuüben.

4 . Die Korrosionsversuche in o,o1 n NaCl-Lösungen .

41 . Korrosion von Zink mit Luftoxydschicht .

Im allgemeinen ist in o,o1 n Lösungen eine grössere Zahl von Angriffszentren zu beobachten, dagegen findet keine Vereinigung zu zusammenhängenden, grösseren Zonen statt.

Die lockeren Korrosionsprodukte über den zahlreichen Angriffszentren bestehen aus innig miteinander vermengten, dünnen Plättchen von β_1 - Hydroxyd und Hydroxychlorid III . Letzteres findet sich ebenfalls in den kreisrunden Löchern der Angriffszentren, wo das basische Salz die Stelle des verschwundenen Metalls einnimmt.

In den nicht angegriffenen Gebieten ist die Metalloberfläche nach den Ergebnissen der Elektronenbeugung mit einer Schicht von Zinkoxyd und α - Zinkhydroxyd bedeckt. Die elektronenoptische Untersuchung zeigte, dass eine körnige, dichte Grundschicht von Zinkoxyd vorhanden ist, die mit einer grossen Anzahl von kugeligen Teilchen übersät ist. Diese sind vermutlich Abscheidungen an den Porenausgängen und dürften aus amorphem oder α - Hydroxyd bestehen. Stellenweise ist die Oxydschicht von flechtenartig sich ausbreitendem α - Hydroxyd bedeckt. Dieses und das amorphe Hydroxyd sind instabil und wandeln sich schon nach kurzer Zeit entweder in Oxyd, β - Hydroxyd oder basisches Salz um. Die Stadien der Umwandlung von amorphem in das α - Hydroxyd und weiter in Zinkoxyd konnten unter dem Elektronenmikroskop festgehalten werden. Bei den Korrosionsversuchen von Proben mit Luftoxydschicht in o,o1 n Lösung sind demnach folgende Verbindungen einwandfrei nachgewiesen worden : Zinkoxyd, α - Hydroxyd, β_1 - Hydroxyd und Hydroxychlorid III . Die quantitative Auswertung ergab etwa denselben Gewichtsverlust wie bei der Korrosion in o,5 n NaCl- Lösung.

4 2 . Korrosion von nackten Zinkblechen .

Der Korrosionsverlauf ist ganz analog wie derjenige bei der Korrosion nackter Proben in o,5 n Lösung. Ein schwacher Angriff findet hauptsächlich am oberen Aufhängungspunkt und entlang den Kanten statt.
Die dickeren Schichten auf den angegriffenen Teilen der Proben konnten durch Beugung bei streifendem Strahleinfall identifiziert werden. So bestehen die weissen Höfe um die Angriffszentren herum meist aus α-Hydroxyd. In der Mitte der Zentren konnte das unvollständig ausgebildete basische Salz Hydroxychlorid IIb gefunden werden. Bei den unangegriffenen Teilen der Proben, wo keine sichtbaren Veränderungen der Blechoberfläche stattgefunden hatten, ergab die durchstrahlende Beugung an der abgelösten Schicht das Vorliegen von orientiertem Zinkoxyd. Die Oxydschicht ist von ziemlich glattem Aussehen und bedeckt mit ovalen Teilchen aus amorphem Hydroxyd. Auf diesen wenig angegriffenen Proben entstehen somit neben dem amorphen und α- Hydroxyd noch Zinkoxyd und geringe Mengen des basischen Salzes IIb.

5 . Der Mechanismus der Zinkkorrosion in Natriumchlorid - Lösungen .

Die Frage nach der Ursache für die Ausbildung von Lokalelementen kann noch nicht eindeutig beantwortet werden. Es ist denkbar, dass auf den "nackten Zinkblechen" eine nur wenige Atomlagen dicke Schicht von amorphem Hydroxyd oder Oxyd vorhanden ist, die bei streifendem Einfall des Elektronenstrahls nicht in Erscheinung tritt. Infolge Inhomogenität einer vorhandenen amorphen Schicht wäre die Entstehung lokaler Potentialdifferenzen möglich. Dadurch, dass Zinkionen durch die Poren einer dünnen Schicht in Lösung gehen können, werden die Austrittstellen zu kleinen Lokalanoden. Räumlich getrennt davon treten Elektronen aus, die vom Sauerstoff aufgenommen werden und zur Bildung von Hydroxylionen führen. Die Zinkionen werden dann sofort an Ort und Stelle als amorphes Hydroxyd

gefällt, das sich weiter über das α- Hydroxyd in Zinkoxyd umwandeln kann. Durch diese Vorgänge werden die engen Poren in der Oberflächenschicht verschlossen, und der Angriff kommt zum Stillstand. Wenn der Porendurchmesser zu gross ist, oder falls die Schicht fehlerhaft ausgebildet ist wie bei den Proben mit luftgebildeter Oxydschicht, so können nicht mehr genügend OH - Ionen zudiffundieren, um die austretenden Zinkionen zu fällen. Die überschüssigen Zinkionen können dann mit den Cl - Ionen der Lösung unter Bildung von basischen Salzen weiterreagieren und es entsteht ein Angriffszentrum. Durch die entstehenden H - Ionen sowie durch Umsetzung von Zinkoxyd kommt es zur Zerstörung der Deckschicht und damit zu einer Ausweitung des Angriffszentrums. Der detaillierte Mechanismus dieser Vorgänge ist abgeleitet worden.

LEBENSLAUF

Ich wurde am 11. September 1923 in Bern geboren, wo ich auch meine Jugendjahre verbrachte. Nachdem ich hier die Primar- und Mittelschule besucht hatte, trat ich im Frühjahr 1939 in die Realabteilung des Städtischen Gymnasiums ein. Die Maturitätsprüfung bestand ich im Sommer 1943 und anschliessend leistete ich infolge der Kriegsereignisse längere Zeit Militärdienst. Im Herbst 1946 begann ich an der Universität Bern mit dem Chemiestudium. Seit November 1954 war ich am Laboratorium für Elektronenmikroskopie als Assistent tätig.